



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 313 838**

⑫ Número de solicitud: 200701594

⑤① Int. Cl.:
B01D 53/04 (2006.01)
B63B 22/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫② Fecha de presentación: **08.06.2007**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2009**

⑫③ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.03.2009

⑦① Solicitante/s: **MARINE INSTRUMENTS, S.A.**
Rua Paradellas, 20
36350 Nigrán, Pontevedra, ES

⑦② Inventor/es: **Pino Martins, Francisco;**
Trincado Rodríguez, Beatriz;
Campos Martín, José Miguel;
Blanco Brieva, María Gema;
Álvarez Galván, María Consuelo y
García Fierro, José Luis

⑦④ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

⑤④ Título: **Sistema para la eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas evitando la formación de atmósferas explosivas.**

⑤⑦ Resumen:

Sistema para la eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas evitando la formación de atmósferas explosivas.

La presente invención hace referencia a un sistema para la eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1) que comprende al menos 1 panel solar u otra fuente de energía renovable (2), al menos 1 batería recargable o acumulador (3), al menos 1 sistema electrónico (4) y al menos 1 catalizador solido (5). Además la presente invención hace referencia al uso del sistema para evitar la formación de atmósferas inflamables o explosivas y al procedimiento para la construcción del catalizador del sistema.

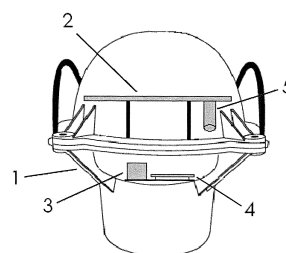
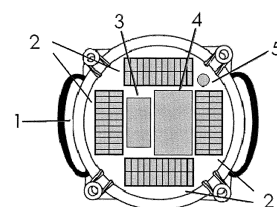


FIG. 1



ES 2 313 838 A1

DESCRIPCIÓN

Sistema para la eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas evitando la formación de atmósferas explosivas.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un sistema de eliminación del hidrógeno acumulado dentro de boyas instrumentadas estancas con paneles solares que utilizan baterías recargables al uso de dicho sistema para la eliminación del hidrógeno y a un procedimiento para la eliminación de hidrógeno en boyas estancas evitando la formación de atmósferas explosivas.

Las baterías recargables empleadas como acumuladores en boyas instrumentadas estancas con paneles solares producen cierta cantidad de hidrógeno que debería recombinarse totalmente. Sin embargo, en la práctica queda libre cierta cantidad de hidrógeno que, dada la estanqueidad de las boyas, se va acumulando hasta llegar a concentraciones que pueden alcanzar el límite de inflamabilidad o explosividad. Por tanto, se hace necesario idear un sistema que elimine el hidrógeno acumulado dentro de la boya para evitar atmósferas explosivas que puedan provocar accidentes en su uso o manejo.

Antecedentes de la invención

Una solución al problema de acumulación de hidrógeno en boyas estancas es la oxidación selectiva del hidrógeno generado a temperatura ambiente ($<30^{\circ}\text{C}$) con el oxígeno del aire para producir vapor de agua, que resulta totalmente inocuo para la operación y el manejo de la radioboya, de manera que se evita la formación de una atmósfera explosiva en su interior. La oxidación de hidrógeno con oxígeno o aire a baja temperatura es un proceso catalítico que se lleva a cabo sobre catalizadores heterogéneos, constituidos por sustratos de naturaleza inorgánica sobre los que se depositan partículas de tamaño nanométrico de metales de transición. Los mejores sistemas catalíticos de oxidación de hidrógeno están constituidos por metales nobles (Pd y Pt) altamente dispersos en un soporte poroso de elevada superficie específica, principalmente alúmina. Sin embargo, dado que la temperatura requerida en esta aplicación es más baja que las habituales en este tipo de reacciones, es imprescindible incorporar al catalizador base un promotor que aumente la actividad catalítica en las condiciones extremadamente suaves en las que opera la radioboya. La bibliografía especializada indica que los sistemas catalíticos más idóneos para este propósito son óxidos de metales de transición, en especial de hierro o manganeso (US 6,048,509, M.C. Alvarez-Galvan *et al.*, Catalysis Communications 4 (2003) 223).

Se conoce por la patente ES 2 068 223 T3 un dispositivo para eliminar hidrógeno y contaminantes de una mezcla gaseosa, particularmente en caso de accidentes de reactores nucleares. Para la eliminación de hidrógeno el dispositivo hace uso de una disposición de catalizador a base de un material de soporte que está revestido con un material catalizante de la oxidación de hidrógeno. Dado el tamaño y complejidad del dispositivo y las cantidades de hidrógeno acumuladas, dicha invención no es apta para su aplicación en boyas solares.

Así pues, la técnica actual necesita disponer de un nuevo procedimiento capaz de eliminar el hidrógeno que se genera en el interior de radioboyas estancas y, por tanto, evitar la formación de una atmósfera explosiva. La consecución de este objetivo supone una mejora sustancial en la seguridad y el manejo de este tipo de boyas. Además, la carga de las radioboyas estancas resulta mucho más eficiente si se elimina este inconveniente.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un sistema para la eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1) (Figura 1) comprende al menos 1 panel solar u otra fuente de energía renovable (2), al menos 1 batería recargable o acumulador (3), al menos 1 sistema electrónico (4) y al menos 1 catalizador sólido (5). Además la presente invención hace referencia al uso del sistema para evitar la formación de atmósferas inflamables o explosivas y al procedimiento para la elaboración del catalizador del sistema. De esta manera se evita la formación de atmósferas explosivas por reacción del hidrógeno con el oxígeno en presencia de un catalizador sólido.

Estos catalizadores sólidos están basados en metales nobles o semi-nobles añadidos sobre un soporte de alta superficie específica. Junto a los metales nobles se adicionan otros compuestos para aumentar la velocidad de reacción. En general dichos compuestos serán metales de transición (hierro, manganeso, cobalto, níquel, cromo), preferiblemente en forma de óxido.

La solución del problema de acumulación de hidrógeno consiste en la inclusión dentro de la boya de cierta cantidad de dicho material catalizante.

Como se expone detalladamente en este documento, se plantea el problema de eliminar el hidrógeno generado por las baterías recargables (3) empleadas en boyas solares.

Las radioboyas estancas (1) en general están fabricadas en plástico (polipropileno/policarbonato) y contienen un sistema electrónico (4), baterías acumuladoras (3) y paneles solares (2) que recargan las baterías.

Las baterías recargables (3) se utilizan como acumuladores de la energía obtenida de los paneles solares. Dichas baterías incluyen un sistema de recombinación de hidrógeno con oxígeno para controlar la cantidad de gas generado durante su uso normal. El hidrógeno que no llega a ser recombinado es expulsado por la batería mediante un sistema de ventilación de baja presión. Aunque se trata de pequeñas cantidades de hidrógeno, la estanqueidad de las boyas hace que pueda llegarse a concentraciones que alcancen el límite de inflamabilidad o explosividad. Esto supone que una chispa, una avería, un cortocircuito en el sistema electrónico (4) o un recalentamiento de la boya pueden provocar su explosión, con el consiguiente riesgo para el personal y material que se encuentre en las proximidades.

El cometido de la presente invención es eliminar o reducir la cantidad de hidrógeno almacenado en una boya hasta valores de concentración que se alejen de los límites de peligrosidad de forma que se eviten accidentes y se aumente sustancialmente la utilidad de las boyas. A este fin la invención propone una solución sencilla de acuerdo con la reivindicación 1.

Hasta este momento la solución aplicada habitualmente consistía en el sellado de las baterías con resinas. El problema de este método radica en que cuando el sellado no es perfecto aparecen concentraciones de hidrógeno muy superiores a lo que sería normal dadas las condiciones de funcionamiento de la boya, aumentando considerablemente el riesgo de accidente.

En esta invención se ha descubierto que la adición de catalizadores (5) sólidos basados en metales nobles o semi-nobles añadidos sobre un soporte de alta superficie específica dan lugar a la eliminación de hidrógeno del interior de las radio-boyas estancas evitando la formación de atmósferas explosivas. Este fin se alcanza mediante la oxidación selectiva del hidrógeno con el oxígeno del aire a temperatura ambiente ($<30^{\circ}\text{C}$) para producir vapor de agua, que resulta totalmente inocuo para la operación y el manejo de la radio-boya estanca, de forma que se evita la formación de una atmósfera explosiva en su interior.

La oxidación de hidrógeno con oxígeno o aire a baja temperatura es un proceso catalítico que se lleva a cabo sobre catalizadores heterogéneos, constituidos por sustratos de naturaleza inorgánica sobre los que se depositan partículas de tamaño nanométrico de metales de transición. Los mejores sistemas catalíticos de oxidación de hidrógeno están constituidos por metales nobles (paladio y platino) altamente dispersos en un soporte poroso de elevada superficie específica, principalmente alúmina. Sin embargo, dado que la temperatura requerida en esta aplicación es más baja que las habituales en este tipo de reacciones, es imprescindible incorporar al catalizador base un promotor que aumente la actividad catalítica en las condiciones extremadamente suaves en las que opera la radioboya.

El catalizador se prepara por adición al soporte de un metal noble o semi-noble perteneciente a los grupos VII al XI del sistema periódico, preferentemente: paladio, platino, plata, oro, rodio, iridio, rutenio, osmio, o una combinación de varios de estos metales. Los más adecuados son el paladio o una combinación del paladio con otro metal. La cantidad de metal soportado se puede encontrar entre el 0.001 y el 10% en peso respecto al soporte, preferentemente entre el 0.01 y el 5% en peso. La adición del metal se puede realizar por cualquiera de las técnicas conocidas de preparación de catalizadores de metales soportados, por ejemplo: impregnación, absorción, intercambio iónico, etc. Para la impregnación se puede utilizar cualquier tipo de sal que sea soluble en el disolvente utilizado en la adición del metal como: acetatos, nitratos, haluros, oxalatos, etc.

Junto a los metales nobles se adicionarán otros compuestos para aumentar la velocidad de reacción, en general compuestos de metales de transición (hierro, manganeso, cobalto, níquel, cromo...), preferiblemente en forma de óxido. La proporción másica entre el metal noble o semi-noble y el otro metal de transición se puede encontrar entre 1 y 100, preferiblemente entre 10 y 25. La adición compuesta de metal de transición se puede realizar por cualquiera de las técnicas conocidas de preparación de catalizadores de metales soportados, por ejemplo: impregnación, absorción, intercambio iónico, etc. Para la impregnación se puede utilizar cualquier tipo de sal que sea soluble en el disolvente utilizado en la adición del metal como: acetatos, nitratos, haluros, oxalatos, etc. La adición del compuesto de metal de transición se puede hacer de forma consecutiva o simultánea con metal noble o semi-noble.

Los soportes utilizados son de alta superficie específica ($>50\text{ m}^2/\text{g}$). Se pueden emplear como soportes grafito de alta superficie, carbón activo, negro de carbón, alúmina, sílice amorfa, sílice estructurada, óxido de circonio, zeolitas y zeotipos, entre otros.

Estos catalizadores deben ser pretratados previamente a su uso. El método preciso de pretratamiento depende de la naturaleza del compuesto empleado y del disolvente utilizado pero, en general, consiste en el calentamiento del catalizador inicialmente preparado en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno, argón o dióxido de carbono, o en presencia de un gas que contenga oxígeno, por ejemplo aire, o bien un tratamiento sucesivo en una atmósfera inerte y oxidante. La temperatura de pretratamiento no es crítica y puede variar entre 200 y 1000°C , con una duración comprendida entre 1 y 48 horas.

Adicionalmente, estos sólidos se pueden someter a una activación. El método de activación consiste en el calentamiento del catalizador inicialmente preparado en presencia de un gas reductor, como por ejemplo un gas que contenga hidrógeno en una concentración entre el 0.1% y el 100% en presencia de un gas inerte como nitrógeno, argón o dióxido de carbono. La temperatura de activación no es crítica y puede variar entre 50 y 600°C , con una duración comprendida entre 1 y 48 horas.

El sistema de esta invención que permite evitar la formación de atmósferas explosivas en radioboyas estancas, se puede realizar a temperatura ambiente, por lo que no es necesaria la incorporación de ningún dispositivo para calentar el sistema catalítico. Aunque si se desea se puede calentar el lecho catalítico a una temperatura mayor para aumentar la velocidad de reacción.

El proceso de esta invención se puede llevar a cabo colocando el catalizador sólido en el interior de la boya, o bien forzando el paso del gas presente en la boya a través de un lecho de catalizador situado en un reactor.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: El objeto de la presente invención podrá entenderse mejor con la siguiente descripción, en combinación con la figura adjunta, en la que se muestra un ejemplo genérico de montaje de una radioboya estanca (1), con paneles solares u otra fuente de energía renovable (2) que recargan las baterías acumuladoras (4) y en el que se ha incluido un recipiente con cierta cantidad del catalizador objeto de la invención (5) para recombinar el hidrógeno generado por las baterías y evitar la generación de atmósferas inflamables o explosivas.

REIVINDICACIONES

1. Sistema para la eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1), **caracterizado** porque comprende al menos los siguientes elementos:

- a. al menos 1 panel solar u otra fuente de energía renovable (2);
- b. al menos 1 batería recargable o acumulador (3);
- c. al menos 1 sistema electrónico (4); y
- d. al menos 1 catalizador solido (5).

2. Sistema para eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1), según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la batería recargable (3), acumula la energía obtenida en el panel solar u otra fuente de energía renovable (2).

3. Sistema para eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1), según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador sólido (5) está basado en metales nobles o seminobles sobre un soporte de alta superficie específica y metales de transición.

4. Sistema para eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1), según las reivindicaciones 1 y 3, **caracterizado** porque los metales nobles o seminobles se seleccionan y sin sentido limitativo del grupo formado por paladio, platino, plata, oro, rodio, iridio, rutenio, osmio o una combinación de los mismos.

5. Sistema para eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1), según las reivindicaciones 1, 3 y 4, **caracterizado** porque el metal noble o seminoble es el paladio o cualquier combinación del mismo con cualquier otro metal.

6. Sistema para eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1), según las reivindicaciones 1 y 3, **caracterizado** porque los metales de transición se seleccionan y sin sentido limitativo del grupo formado por hierro, manganeso, cobalto, níquel y cromo en forma de óxido.

7. Sistema para eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1), según las reivindicaciones 1 y 3, **caracterizado** porque la proporción másica entre los metales nobles o seminobles y los metales de transición es de 1:100, preferentemente de 5:25.

8. Sistema para eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1), según las reivindicaciones 1 y 3, **caracterizado** porque el soporte de alta superficie específica, se selecciona y sin sentido limitativo del grupo formado por grafito de alta superficie, carbón activo, negro de carbón, alúmina, sílice amorfa, sílice estructurada, óxido de circonio, zeolitas o zeotipos.

9. Sistema para eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1), según las reivindicaciones 1 y 3, **caracterizado** porque la cantidad de metal noble o semi-noble que se encuentra con respecto al soporte está dentro del intervalo desde 0,001 a 10% en peso, preferentemente desde 0,01 a 5% en peso.

10. Sistema para eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1), según las reivindicaciones 1 y 3, **caracterizado** porque el metal noble o semi-noble y los metales de transición se adicionan al soporte mediante impregnación, absorción o intercambio iónico.

11. Sistema para eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1), según las reivindicaciones 1, 3 y 10, **caracterizado** porque la adición mediante impregnación se lleva a cabo con cualquier sal soluble en el disolvente utilizado para la adición.

12. Procedimiento para la eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1), **caracterizado** porque la construcción del catalizador comprende las etapas de:

- a. adición de metales nobles o semi-nobles a un soporte de alta superficie específica;
- b. adición de metales de transición;
- c. poner el catalizador en presencia de un gas inerte;
- d. activación del catalizador mediante calentamiento; y
- e. calentar el catalizador hasta temperatura de pretratamiento.

ES 2 313 838 A1

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque la adición de los metales nobles o semi-nobles y los metales de transición se lleva a cabo y sin sentido limitativo mediante técnicas de impregnación, absorción e intercambio iónico.

5 14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque la adición de los metales nobles o semi-nobles y los metales de transición se lleva a cabo mediante impregnación con sales solubles del grupo formado por acetatos, nitratos, haluros y oxalatos.

10 15. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el gas inerte se selecciona y sin sentido limitativo del grupo formado por nitrógeno, argón, dióxido de carbono o en presencia de un gas que contenga oxígeno o mediante tratamiento en una atmósfera inerte u oxidante.

15 16. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque la activación del catalizador se lleva a cabo a temperaturas dentro del intervalo de 50 a 600°C y durante un intervalo de tiempo de 1 a 48 horas.

17. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el pretratamiento del catalizador se lleva a cabo a temperaturas dentro del intervalo de 200 a 1000°C durante un intervalo de tiempo de 1 a 48 horas.

20 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado** porque se produce la reacción catalítica a temperatura ambiente o próxima.

25 19. Uso del sistema para eliminación de hidrógeno del interior de boyas estancas (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para evitar la formación de atmósferas inflamables o explosivas.

30

35

40

45

50

55

60

65

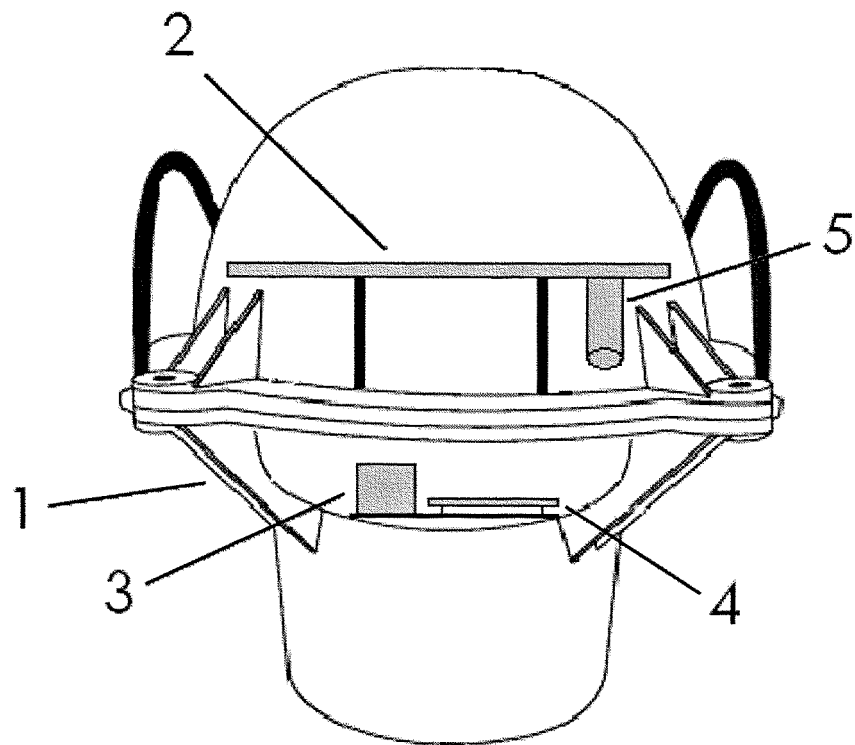
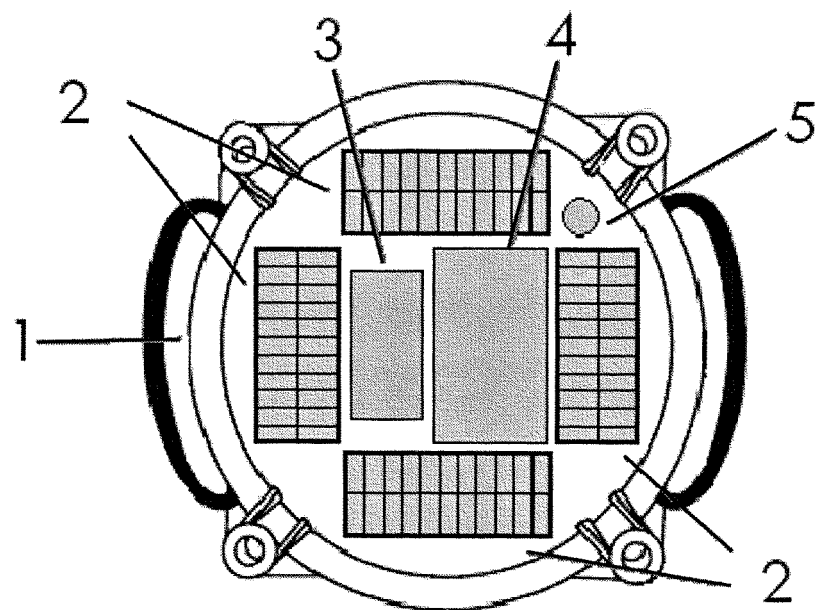


FIG. 1





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 313 838

⑫ Nº de solicitud: 200701594

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 08.06.2007

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **B01D 53/04** (2006.01)
B63B 22/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 0052293 A2 (FMC CORPORATION) 08.09.2000, todo el documento.	1-19
A	EP 980705 A2 (TOSHIBA KK) 23.02.2000, todo el documento.	1-19
A	WO 9964293 A1 (FMC CORPORATION) 16.12.1999, todo el documento.	1-19
A	US 6048509 A (KAWAI et alii) 11.04.2000, todo el documento.	1-19
A	US 5643850 A (CHAKRABORTY et alii) 01.07.1997, todo el documento.	1-19
A	US 5499279 A (CHAKRABORTY) 02.03.1996, todo el documento.	1-19

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

09.02.2009

Examinador

M. Fluvía Rodríguez

Página

1/1